

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/067598 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/66, A63B 37/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000654

(22) 国際出願日: 2004年1月26日 (26.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-017254 2003年1月27日 (27.01.2003) JP

特願2003-017255 2003年1月27日 (27.01.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大日精化工業株式会社 (DAINICHISEIKA COLOR &amp; CHEMICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 Tokyo (JP). 浮間合成株式会社 (UKIMA COLOUR &amp; CHEMICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小城 義尚 (KOSHIRO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 中村 進 (NAKAMURA, Susumu) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 泰之 (SATO, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号大日精化工業株式会社

内 Tokyo (JP). 高橋 伸 (TAKAHASHI, Shin) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 吉田 勝広, 外(YOSHIDA, Katsuhiko et al.); 〒1010025 東京都千代田区神田佐久間町三丁目30番地アコスビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC POLYURETHANE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリウレタンおよびその使用

(57) Abstract: A thermoplastic polyurethane which comprises a segment (A) constituted of a high-molecular diol, a segment (B) constituted of at least one low-molecular diol selected between 1,4-bis(hydroxyethoxy)benzene and 1,3-propanediol, and a segment (C) constituted of a polyisocyanate, these segments being linearly bonded through a urethane bond, characterized in that the segment (B) accounts for 1 to 30 wt.% of the thermoplastic polyurethane. The polyurethane is further characterized in that it has a high resilience and that the resilience decreases little in a low-temperature region, i.e., the resilience changes little with ambient temperature.

(57) 要約: 高反発弾性率を有し、かつ低温度域での反発弾性率の低下の小さい、すなわち、外気温の変化による反発弾性率の変化が少ない特徴を有している、高分子量ジオールから構成されたセグメントAと、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび1, 3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種の低分子量ジオールから構成されたセグメントBと、ポリイソシアネートから構成されたセグメントCとが、ウレタン結合によって線状に結合している熱可塑性ポリウレタンであって、上記セグメントBの量が、上記熱可塑性ポリウレタン中において1~30質量%を占めていることを特徴とする熱可塑性ポリウレタンである。

## 明 細 書

## 熱可塑性ポリウレタンおよびその使用

## 5 技術分野

本発明は、特にゴルフボールのカバー材に用いられる高反発弾性率を有し、かつ温度変化による反発弾性率の変化が小さい熱可塑性ポリウレタン(以下単に「ポリウレタン」という)およびそれを用いた成形用組成物に関する。

10

## 背景技術

ポリウレタンは、高強度で、耐摩耗性、耐屈曲性などに優れた特性を有し、従来から耐圧ホース、パッキン、コンベアーベルトや靴底などの用途に使用されている。一方、ゴルフボール分野においては、近年、ボールのスピンの特性、飛び性能、打撃時の感触、耐久性、量産性などの点から、マルチピースゴルフボール(以下単に「ゴルフボール」という場合がある)のカバー材としてポリウレタンが使用されるようになってきている(特開平6-182002号公報、特開平9-271538号公報、特開平11-178949号公報および特開平11-253580号公報参照)。しかしながら、従来のゴルフボールのカバー材として使用されているポリウレタンは、反発弾性率は余り大きくなく、さらに、温度による反発弾性率の変化も大きく、特に外気温が低い場合には反発弾性率が著しく低下するという欠点があり、これらの課題の解決が要望されている。

従って、本発明の目的は、従来のポリウレタンの上記欠点が改良されたポリウレタン、特にゴルフボールのカバー材用のポリウレタンを提供することである。

## 発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するため種々検討した結果、ポリウレタンの製造に際して、高分子量ジオールとともに1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン(以下「BHEB」という)および/または1,3-プロパンジオールを低分子量ジオールとして使用したポリウレタンは、高反発弾性率を有し、かつ、低温度域での反発弾性率の低下の小さい、すなわち、外気温の変化による反発弾性率の変化が少ないという特徴を有していることを見出し、本発明を完成するに至った。

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、高分子量ジオールから構成されたセグメントAと、BHEBおよび1,3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種の低分子量ジオールから構成されたセグメントBと、ポリイソシアネートから構成されたセグメントCとが、ウレタン結合によって線状に結合しているポリウレタンであって、上記セグメントBの量が、上記ポリウレタン中において1~30質量%を占めていることを特徴とするポリウレタンを提供する。

上記本発明においては、さらに、BHEBおよび1,3-プロパンジオール以外の低分子量ジオールから構成されたセグメントDを含有すること;セグメントAが、ポリシロキサンジオールあるいは変性ポリシロキサンジオールから構成されたセグメントEを含むことが好ましい。

また、上記本発明においては、高分子量ジオールが、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(以下「PTMG」という)、ポリブチレンアジペートジオール、ポリカーボネートジオールおよびポリシロキサンジオールからなる群から選ばれる数平均分子量600~4,000の少なくとも1種であり、低分子量ジオールがBHEBであり、ポリイソシアネートが4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下「MDI」という)であり、これらの成分の使用割合が、高分子量ジオール100質量部、低分子量ジオール10~120質量部、ポリイソシアネート20~170質量部であるポリウレタンは、種々の成形品用として有用である。

また、上記本発明においては、高分子量ジオールが、数平均分子

量1,000~2,000のPTMGであり、低分子量ジオールがBHEBであり、ポリイソシアネートがMDIであり、これらの成分の使用割合が、高分子量ジオール100質量部、低分子量ジオール11~42質量部、ポリイソシアネート39~76質量部であるポリウレタンは、ゴルフボール用カバー材を含む種々の成形品用として有用である。

また、上記本発明においては、高分子量ジオールが、数平均分子量800~1,200のPTMGであり、低分子量ジオールがBHEBであり、ポリイソシアネートがMDIであり、これらの成分の使用割合が、高分子量ジオール100質量部、低分子量ジオール20~30質量部、ポリイソシアネート50~60質量部であるポリウレタンは、特にゴルフボール用カバー材用として適している。

また、上記本発明のポリウレタンは、23℃での反発弾性率が、50~90%である時；および0℃での反発弾性率が、23℃における反発弾性率の0.6倍以上である時に特にゴルフボール用カバー材用として適している。

また、本発明は、上記本発明のポリウレタンをポリマー成分として含有することを特徴とする成形用組成物を提供する。上記本発明のポリウレタンおよび成形用組成物は、種々の成形用樹脂として使用できるが、特にゴルフボールのカバー材用として有用である。

20

発明を実施するための最良の形態

次に、好ましい発明を実施するための最良の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明のポリウレタンは種々の用途に有用であるが、特にゴルフボールのカバー材用として有用であるので、ゴルフボールのカバー材を、用途の代表例として以下に説明する。

25

本発明は、コアとカバーとからなるゴルフボールのカバーを形成するカバー材用ポリウレタンに関し、該ポリウレタンは、ポリウレタン合成原料の低分子量ジオールとしてBHEBおよび／または1,3-プロパンジオール

ルを使用して合成されていることが特徴である。

ゴルフボールは、反発弾性率に優れたシス1, 4-ポリブタジエン架橋物などからなるコアにポリウレタンなどのカバー材からなるカバーを被覆してなる構造を有し、コアおよび一層のカバーからなるツーピースゴルフボールや、これにさらにカバーを被せた二層のカバーを有するスリーピースゴルフボールなどが使用されている。本発明のポリウレタンは上記の  
5 如きゴルフボールのカバーを形成するカバー材用として有用である。

ポリウレタンは、通常高分子量ジオールとポリイソシアネートを反応させて得られるが、本発明のポリウレタンは、高分子量ジオールとともに、  
10 BHEBおよび／または1, 3-プロパンジオールを、必要により1, 4-ブタンジオールなどの他の低分子量ジオールとともに使用し、ポリイソシアネートと反応させて得られるものである。BHEBおよび1, 3-プロパンジオールのなかで特に好ましい低分子量ジオールはBHEBである。

上記本発明のポリウレタンは、例えば、式 $\{- (A-C-B-C-B) - \}$ の結合単位を繰り返したものと表現することができる。ここでAは高分子量ジオールから構成されたセグメントを表わし、BはBHEBおよび／または1, 3-プロパンジオールから構成されたセグメントを表わし、Cはポリイソシアネートから構成されたセグメントを表わしており、それぞれのセグメントはウレタン結合によって結合している。本発明では、上記セグメントBがポリウレタン中において1～30質量%の量で存在している。なお、  
15 上記式は例示であってポリウレタンの製造時に使用する原料の種類および量によって変化する。

本発明においてセグメントAを構成する高分子量ジオールは、ポリウレタンの製造に従来から使用されている公知のものがいずれも使用できるが、数平均分子量(末端基定量法による)が1, 000～10, 000のものが好ましい。また、高分子量ジオールとしては、ポリエステルジオール、  
25 ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリラクトンジオール、ポリシロキサンジオールなどが挙げられる。

ポリエステルジオールとしては、例えば、二塩基酸（例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、 $\alpha$ -ハイドロムコン酸、 $\beta$ -ハイドロムコン酸、 $\alpha$ -ブチル- $\alpha$ -エチルグルタル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジエチルサクシン酸など）またはそれらの無水物と、グリコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール；ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、シクロヘキサン-1, 4-ジオールなどの脂環族グリコール；キシリレングリコールなどの芳香族グリコール）あるいはC1~C18のアルキルジエタノールアミンなどとを縮重合させて得られたもので、例えば、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオールなどの縮合ポリエステルジオールなどがある。

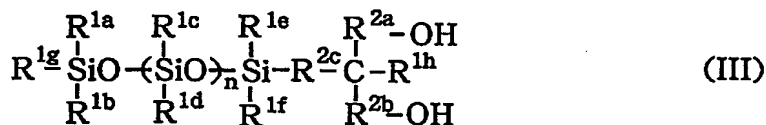
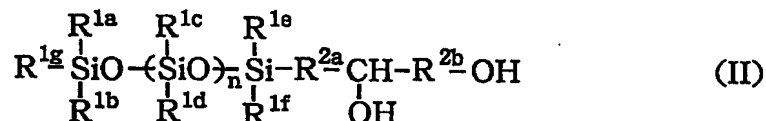
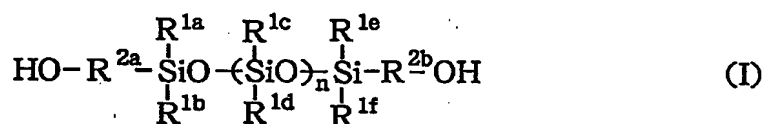
ポリラクトンジオールとしては、例えば、前記ジオールなどを開始剤としてラクトンを開環重合させて得られるポリラクトンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリメチルバレロラクトンジオールなどのラクトンポリエステルジオールなどが挙げられる。

ポリエーテルジオールとしては、例えば、PTMG、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコールなどのアルキレンオキサイドのホモポリエーテルジオールおよび異種のアルキレンオキサイドのコポリエーテルジオールなどが挙げられる。

ポリカーボネートジオールとしては、例えば、ポリ1, 6-ヘキサンカーボネートジオール、ポリ1, 4-ブチレンカーボネートジオールなどが挙げ

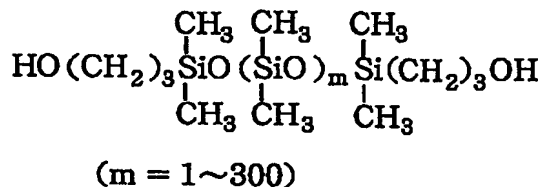
られる。

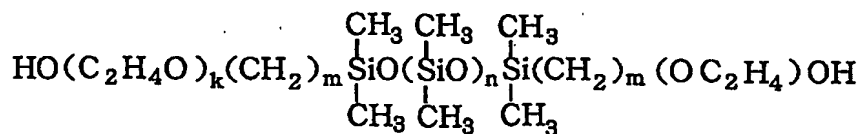
本発明では、上記高分子量ジオールの一部または全部としてポリシロキサンジオールを使用することが好ましい。ポリシロキサンジオールは、公知のものが使用できるが、下記一般式(I)、(II)および(III)で表されるポリシロキサンジオールなどが挙げられる。これらのポリシロキサンジオールは、本発明のポリウレタンにおいてセグメントEを構成する。



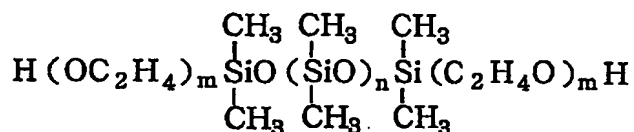
(上記式中の、 $\text{R}^{1a} \sim \text{R}^{1h}$ は各々独立して、炭素数1～8のアルキル基またはアリール基を、 $\text{R}^{2a} \sim \text{R}^{2c}$ は各々独立して、アルキレン基あるいはエステル結合もしくはエーテル結合を有する二価の置換基を、 $n$ は1～300程度の整数をそれぞれ表す。)

上記の如きポリシロキサンジオールの具体例としては、例えば、下記のポリシロキサンジオールが挙げられる。

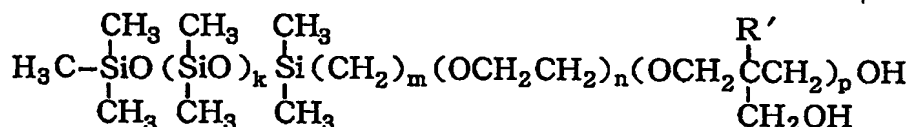




( $k = 1 \sim 300$ ,  $m = 2 \sim 6$ ,  $n = 1 \sim 300$ )

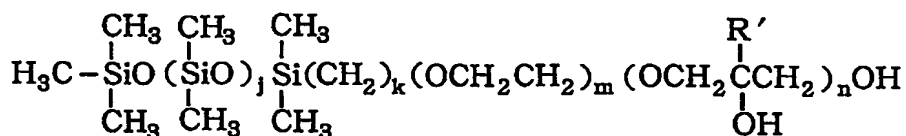


( $m = 1 \sim 300$ ,  $n = 1 \sim 300$ )



( $k = 1 \sim 300$ ,  $m = 0 \sim 5$ ,  $n = 0 \sim 50$ ,  $p = 1 \sim 3$ ,

$\text{R}' = \text{H}$ またはアルキル基)



( $j = 1 \sim 300$ ,  $k = 0 \sim 5$ ,  $m = 0 \sim 50$ ,  $n = 1 \sim 3$ ,

$\text{R}' = \text{水素原子}$ またはアルキル基)

5

本発明においては、ポリウレタンの製造に際して、上記高分子量ジオールとともに、低分子量ジオールとしてBHEBおよび／または1,3-プロパンジオールを使用するが、必要により上記低分子量ジオールに加えて、他の低分子量ジオールを併用することができる。該他の低分子量ジオールが本発明のポリウレタンのセグメントDを構成する。

10

上記他の低分子量ジオールとしては、ポリウレタンの製造に從來か



ら使用されている公知の低分子量ジオールがいずれも使用できるが、数平均分子量(末端基定量法による)が250以下のものが好ましい。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、シクロヘキサン-1, 4-ジオールなどの脂環族グリコール、キシリレングリコールなどの芳香族グリコールが挙げられる。

BHEBおよび/または1, 3-プロパンジオールの使用量は、これらのジオールから構成されるセグメントBが、得られるポリウレタン中において1~30質量%となる量であり、より好ましくは5~25質量%となる量である。これらのセグメントBの量が少なすぎると、得られるポリウレタンの硬度が低すぎ、一方、多すぎると得られるポリウレタンの反発弾性率が低くなる。また、BHEBおよび/または1, 3-プロパンジオールを他の低分子量ジオールと併用する場合には、BHEBおよび/または1, 3-プロパンジオールの割合は、低分子量ジオール全量の中で30~100質量%、好ましくは65~100質量%である。BHEBおよび/または1, 3-プロパンジオールの割合が30質量%未満では、得られるポリウレタンの反発弾性率が低く、65質量%以上では得られるポリウレタンの反発弾性率が高くなるので好ましい。

本発明で使用するポリイソシアネートとしては、従来公知のポリイソシアネートがいずれも使用でき、特に限定されない。例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 5-オクチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートなどの脂肪族イソ

シアネート; 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添トリレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート; 2, 4-もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、MDI、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネート)チオホスフェート、トリジンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネートなどが挙げられる。

上記の各成分を反応させることによって本発明のポリウレタンが得られるが、製造方法は従来公知のポリウレタンの製造方法が使用でき、高分子量ジオールと低分子量ジオールの両者と、ポリイソシアネートとの使用比率は、NCO/OHの当量比で0.95~1.10の範囲であることが好ましい。

上記本発明のポリウレタンのうち、高分子量ジオールが、PTMG、ポリブチレンアジペートジオール、ポリカーボネートジオールおよびポリシロキサンジオールからなる群から選ばれる数平均分子量600~4,000の少なくとも1種であり、低分子量ジオールがBHEBであり、ポリイソシアネートがMDIであり、これらの成分の使用割合が、高分子量ジオール100質量部、低分子量ジオール10~120質量部、ポリイソシアネート20~170質量部であるポリウレタンは種々の成形品の成形用として有用である。

また、上記本発明のポリウレタンのうち、高分子量ジオールが、数平均分子量1,000~2,000のPTMGであり、低分子量ジオールがBHEBであり、ポリイソシアネートがMDIであり、これらの成分の使用割合が、高分子量ジオール100質量部、低分子量ジオール11~42質量部、ポリイソシアネート39~76質量部であるポリウレタンは、ゴルフボールの

カバー材を含む種々の成形品の成形用として有用である。

また、上記本発明のポリウレタンのうち、高分子量ジオールが、数平均分子量800～1,200のPTMGであり、低分子量ジオールがBHEBであり、ポリイソシアネートがMDIであり、これらの成分の使用割合が、  
5 高分子量ジオール100質量部、低分子量ジオール20～30質量部、ポリイソシアネート50～60質量部であるポリウレタンは、特にゴルフボールのカバー材として有用である。

以上の本発明のポリウレタンは、23℃での反発弾性率が50～90%であるものが好ましい。23℃での反発弾性率が50%未満では、該ポリ  
10 ウレタンをカバー材として作成したゴルフボールの飛びが悪く、90%を超えるものはポリウレタン自体の合成が困難である。また、本発明のポリウレタンは、23℃の反発弾性率(Rb)率に対する0℃での反発弾性率の比( $Rb(0^{\circ}C)/Rb(23^{\circ}C)$ )が0.60以上のものが望ましい。この比が0.60未満では、外気温が高いときと低いときで、該ポリウレタンをカ  
15 ー材として作成したボールの飛距離、打球感が大きく異なってしまう。さらに、本発明のポリウレタンのJIS K7311に従って測定した硬度は、JIS A60～JIS D80の範囲のものが好ましい。

本発明のポリウレタンは、特にマルチピースゴルフボールのカバー材として使用されるが、コアと中間層とカバーとからなるマルチピースゴルフ  
20 ボールの中間層形成材料としても使用することができる。本発明のポリウレタンをゴルフボールのカバー用材料として使用する場合には、本発明のポリウレタンを主成分とし、必要により他のポリマー成分を併用して成形用組成物として使用でき、さらに該組成物に従来から使用される着色剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、離型剤などの添加剤を配合  
25 してもよい。

以上、本発明のポリウレタンの用途をゴルフボールのカバー材を代表例として説明したが、本発明のポリウレタンの用途は、ゴルフボールのカバー材に限られず、例えば、ギヤ、パッキン、ローラー、キャスター、高

反発チューブ、高反発ホース、電線被覆、高反発ベルト、高反発フィルムなどの工業部品、スポーツシューズ、ボーリングピンなどのスポーツ用具などの材料としても有用である。

## 5 実施例

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中「部」または「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

10      なお、実施例および比較例のポリウレタンの強度特性および硬度は、JIS K7311に従い、反発弾性率はJIS K7311に従い、それぞれリュ  
プケ式試験装置で測定した。また、流動特性はJIS K7311に従い、  
高化式フローテスターにて1mm(径)×10mm(長さ)のノズル、荷重4.  
9MPa(50kgf/cm<sup>2</sup>)、昇温速度3℃/分の条件で測定した。  
(実施例1)

15      数平均分子量2,000のポリブチレンアジペートジオール1,000部  
に、BHEB 196部およびMDI 387部を均一に攪拌し、トレー中に注  
入して110℃で反応させた。得られた反応生成物を粉碎後、押出機を  
用いて200～230℃でペレット化し、ポリウレタン(U1)のペレットを得た。  
このペレットを射出成形により試験片に加工し(以下の実施例および  
20      比較例も同様である)、硬度、強度特性(23℃)、流動特性および反  
発弾性率(0℃、23℃)を測定し、その測定結果を表1に示す。

### (実施例2)

数平均分子量1,700のPTMG 1,000部に、BHEB 178部お  
よびMDI 401部を均一に攪拌し、トレー中に注入して110℃で反応  
25      させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U2)を得た。こ  
のポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。

### (実施例3)

数平均分子量2,000のポリε-カプロラクトンジオール1,000部に、

BHEB 200部およびMDI 393部を均一に攪拌し、トレー中に注入して110℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U3)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。

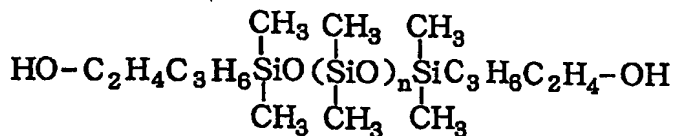
(実施例4)

- 5 数平均分子量2,000のヘキサメチレンカーボネートジオール1,000部に、BHEB 189部およびMDI 378部を均一に攪拌し、トレー中に注入して110℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U4)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。

10 (実施例5)

数平均分子量3,200の下記構造のアルコール変性シロキサンオイル(KF-6002;信越化学工業社製)とε-カプロラク톤を共重合して得られる数平均分子量5,200でシロキサン分60%のエステル変性ポリシロキサンジオール1,000部と、数平均分子量1,700のPTMG

15 450部に、BHEB 258部およびMDI 514部を均一に攪拌し、トレー中に注入して110℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U5)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。



(nはOH価が35となる数)

20 (比較例1)

数平均分子量1,700のPTMG 1,000部に、1,4-ブタンジオール111部およびMDI 474部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U6)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。

25 (比較例2)

数平均分子量2,000のポリブチレンアジペートジオール1,000部に、1,4-ブタンジオール153部およびMDI 573部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U7)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。

表 1

	PUの種類	硬度 (JIS A)	M100 (MPa)	TB (MPa)	EB (%)	流動開始点 (℃)	溶融粘度 (dPa・s : 210℃)	反発弾性率 (%)		反発弾性率比 (1)/(2)
								(1) 0℃	(2) 23℃	
実施例1	U1	88	7.6	37.3	385	188	$1.7 \times 10^4$	44.1	61.1	0.72
実施例2	U2	85	7.2	36.7	410	179	$1.6 \times 10^4$	55.2	74.6	0.74
実施例3	U3	92	8.1	40.2	374	212	$2.3 \times 10^4$	46.8	62.5	0.75
実施例4	U4	91	8.2	36.7	388	204	$2.1 \times 10^4$	43.3	60.9	0.71
実施例5	U5	85	7.1	18.7	352	181	$4.8 \times 10^4$	63.1	78.9	0.80
比較例1	U6	88	7.6	38.4	506	182	$1.8 \times 10^4$	18.3	41.5	0.44
比較例2	U7	92	7.8	45.5	452	198	$4.1 \times 10^4$	14.5	36.5	0.40

(注) PU : ポリウレタン  
M100 : 100%モジュラス  
TB : 引張り強さ  
EB : 破断時の伸び

表1の結果から、実施例1～5のBHEBを1～30%の範囲で含むポリウレタン(U1～U5)では、反発弾性率が23℃で50～90%であるとともに、0℃での反発弾性率が23℃の反発弾性率の0.60倍以上であり、外気温の変化に影響されない高反発弾性率を有しており、ゴルフボー

ルのカバー材として適切であることが分かる。一方、比較例1および2のBHEBを含まないポリウレタン(U6、U7)では、23℃での反発弾性率が50%以下で小さいと共に、0℃での反発弾性率が23℃における反発弾性率の0.60倍以下であって、外気温の変化に反発弾性率が大きく影響を受け、ゴルフボールのカバー材として不適切であることが分かる。

(実施例6)

数平均分子量2,000のポリブチレンアジペートジオール1,000部に、1,3-プロパンジオール124部およびMDI 554部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U8)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表2に示す。

(実施例7)

数平均分子量1,700のPTMG 1,000部に、1,3-プロパンジオール98部およびMDI 487部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U9)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表2に示す。

(実施例8)

数平均分子量2,000のポリε-カプロラクトンジオール1,000部に、1,3-プロパンジオール105部およびMDI 490部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U10)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表2に示す。

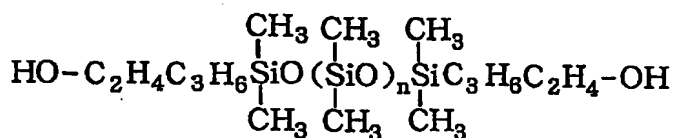
(実施例9)

数平均分子量2,000のヘキサメチレンカーボネートジオール1,000部に、1,3-プロパンジオール113部およびMDI 515部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U11)を得た。このポリウレタンの諸特性の

測定結果を表2に示す。

(実施例10)

数平均分子量3,200の下記構造のアルコール変性シロキサンオイル(KF-6002;信越化学工業社製)とε-カプロラク톤を共重合して得られる数平均分子量5,200で、シロキサン分60%のエステル変性ポリシロキサンジオール1,000部と、数平均分子量1,700のPTMG 450部に、1,3-プロパンジオール190部およびMDI 827部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、以下実施例1と同様にしてペレット化ポリウレタン(U12)を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表2に示す。



(nはOH価が35となる数)

表 2

	PUの 種類	硬度 (JIS A)	M100 (MPa)	TB (MPa)	EB (%)	流動開 始点 (℃)	溶融粘度 (dPa・s : 210℃)	反発弾性率 (%)		反発弾性率比 ((1)/(2))
								(1) 0℃	(2) 23℃	
実施例6	U8	90	7.9	40.2	407	191	$1.9 \times 10^4$	42.4	60.2	0.70
実施例7	U9	89	7.8	38.8	375	183	$2.2 \times 10^4$	52.7	72.8	0.72
実施例8	U10	88	7.2	41.0	402	186	$1.7 \times 10^4$	44.3	62.5	0.71
実施例9	U11	92	8.2	39.1	386	194	$2.9 \times 10^4$	41.0	59.4	0.69
実施例 10	U12	86	7.1	18.7	352	203	$6.1 \times 10^4$	62.7	76.6	0.82

(注) PU、M100、TB、EBは表1におけるのと同じ



表2の結果から、実施例6～10の1,3-プロパンジオールから構成されるセグメントBを1～30%の範囲で含むポリウレタン(U8～U12)では、反発弾性率が23℃で50～90%であるとともに、0℃での反発弾性率が23℃の反発弾性率の0.60倍以上であり、外気温の変化に影響  
5 されない高反発弾性率を有しており、ゴルフボールのカバー材として適切であることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

10 以上の本発明によれば、高反発弾性率を有し、反発弾性率が外気温に左右されない(温度変化による反発弾性率の変化が少ない)ポリウレタンが提供される。該ポリウレタンは種々の用途に使用できるとともに、特にゴルフボールのカバー材として有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 高分子量ジオールから構成されたセグメントAと、1, 4-ビス  
(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび1, 3-プロパンジオールから選ばれ  
る少なくとも1種の低分子量ジオールから構成されたセグメントBと、ポリ  
イソシアネートから構成されたセグメントCとが、ウレタン結合によって線  
5 状に結合している熱可塑性ポリウレタンであって、上記セグメントBの量  
が、上記熱可塑性ポリウレタン中において1~30質量%を占めているこ  
とを特徴とする熱可塑性ポリウレタン。
- 10 2. さらに、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンおよび1, 3-  
プロパンジオール以外の低分子量ジオールから構成されたセグメントD  
を含有する請求の範囲第1項に記載の熱可塑性ポリウレタン。
3. セグメントAが、ポリシロキサンジオールあるいは変性ポリシロキ  
サンジオールから構成されたセグメントEを含む請求の範囲第1項に記  
15 載の熱可塑性ポリウレタン。
4. 高分子量ジオールが、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、  
ポリブチレンアジペートジオール、ポリカーボネートジオールおよびポリシ  
ロキサンジオールからなる群から選ばれる数平均分子量600~4, 000  
の少なくとも1種であり、低分子量ジオールが1, 4-ビス(ヒドロキシエ  
20 キシ)ベンゼンであり、ポリイソシアネートが4, 4'-ジフェニルメタンジイ  
ソシアネートであり、これらの成分の使用割合が、高分子量ジオール10  
0質量部、低分子量ジオール10~120質量部、ポリイソシアネート20  
~170質量部である請求の範囲第1項に記載の熱可塑性ポリウレタ  
ン。
- 25 5. 高分子量ジオールが、数平均分子量1, 000~2, 000のポ  
リテトラメチレンエーテルグリコールであり、低分子量ジオールが1, 4-ビ  
ス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンであり、ポリイソシアネートが4, 4'-ジフェ  
ニルメタンジイソシアネートであり、これらの成分の使用割合が、高分子

量ジオール100質量部、低分子量ジオール11～42質量部、ポリイソシアネート39～76質量部である請求の範囲第1項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

- 5 6. 高分子量ジオールが、数平均分子量800～1,200のポリテトラメチレンエーテルグリコールであり、低分子量ジオールが1,4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼンであり、ポリイソシアネートが4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであり、これらの成分の使用割合が、高分子量ジオール100質量部、低分子量ジオール20～30質量部、ポリイソシアネート50～60質量部である請求の範囲第1項に記載の熱可塑性
- 10 ポリウレタン。

7. 23℃での反発弾性率が、50～90%である請求の範囲第1項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

8. 0℃での反発弾性率が、23℃における反発弾性率の0.6倍以上である請求の範囲第1項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

- 15 9. 請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の熱可塑性ポリウレタンをポリマー成分として含有することを特徴とする成形用組成物。

10. ゴルフボールのカバー材用である請求の範囲第1項～第8項の何れか1項に記載の熱可塑性ポリウレタン。

- 20 11. ゴルフボールのカバー材用である請求の範囲第9項に記載の成形用組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000654

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/66, A63B37/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/00-18/87, A63B37/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2002/0173379 A1 (Shenshen Wu), 21 November, 2002 (21.11.02), Claims; Par. No. [0070]; examples & JP 2003-25366 A	1, 2, 4-11 3
X Y	US 6435986 B1 (Shenshen Wu), 20 August, 2002 (20.08.02), Claims; examples & WO 01/39844 A1 & AU 2051201 A & JP 2003-515399 A	1, 2, 4-11 3
X Y	JP 35-10345 B1 (Farbenfabriken Bayer AG.), 01 August, 1960 (01.08.60), Claims; page 2, lines 18 to 25; examples (Family: none)	1, 2, 4-11 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 March, 2004 (26.03.04)

Date of mailing of the international search report  
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000654

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 61-51020 A (W.I. Gore & Assoc., Inc.), 13 March, 1986 (13.03.86), Claims; page 16, upper left column, lines 7 to 13; page 16, upper right column, line 4 to lower left column, line 5; page 16, lower right column, lines 2 to 4; page 17, upper left column, lines 3 to 18; examples & PT 80530 A                      & US 4532316 A & GR 851307 A                      & FI 852152 A & DK 236785 A                      & NO 852116 A & GB 2159526 A                      & ZA 8502652 A & PL 253688 A                      & EP 172610 A1 & DD 237839 A                      & HU 39197 A & CN 85104738 A                      & YU 89785 A & CA 1236945 A                      & NZ 212237 A & IL 75293 A                      & CN 87102312 A & CS 8503863 A                      & KR 9002854 B & AT 108469 T                      & AU 4102185 A & ES 543548 A                      & DE 3587878 C	1,2,4-11 3
X Y	JP 60-49941 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 19 March, 1985 (19.03.85), Claims; page 3, upper right column, lines 13 to 16; page 3, lower right column, line 11 to page 4, upper left column, line 1; page 4, lower right column, lines 2 to 4; examples (Family: none)	1,2,4-11 3
Y	JP 2-13462 A (Dow Corning Corp.), 17 January, 1990 (17.01.90), Claims; examples & US 4793555 A                      & EP 338818 A2 & BR 8901907 A                      & ES 2018636 A & CA 1318047 A                      & DE 68907117 T & AU 3326389 A	3
E,X	JP 2003-225328 A (Shigenori YOSHIKAWA), 12 August, 2003 (12.08.03), Claims; Par. Nos. [0030] to [0071] (Family: none)	1-11
E,X	JP 2003-165822 A (Dainichiseika Color & Chemical Mfg. Co., Ltd), 10 June, 2003 (10.06.03), Claims; examples (Family: none)	1-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 08 G 18/66, A 63 B 37/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C 08 G 18/00-18/87, A 63 B 37/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 2002/0173379 A1 (Shenshen Wu), 2002. 11. 21, 特許請求の範囲, [0070], 実施例 & J P 2003-25366 A	1, 2, 4-11 3
X Y	US 6435986 B1 (Shenshen Wu), 2002. 08. 20, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 01/39844 A1 & AU 2051201 A & J P 2003-515399 A	1, 2, 4-11 3
X	J P 35-10345 B1 (フアルベンファブリケン、パイエ	1, 2, 4-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4 J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	ル、アクチエンゲゼルシャフト), 1960. 08. 01, 特許請求の範囲, 2 頁右欄 18-25 行, 実施例(ファミリーなし)	3
X Y	JP 61-51020 A (ダブリュ. エル. ゴア アンド ア ソシエイツ インコーポレイテッド), 1986. 03. 13, 特許請求の範囲, 16 頁左上欄 7-13 行, 16 頁右上欄 4 行-左下欄 5 行, 16 頁右下欄 2-4 行, 17 頁左上欄 3-18 行, 実施例 &PT 80530 A &US 4532316 A &GR 851307 A &FI 852152 A &DK 236785 A &NO 852116 A &GB 2159526 A &ZA 8502652 A &PL 253688 A &EP 172610 A1 &DD 237839 A &HU 39197 A &CN 85104738 A &YU 89785 A &CA 1236945 A &NZ 212237 A &IL 75293 A &CN 87102312 A &CS 8503863 A &KR 9002854 B &AT 108469 T &AU 4102185 A &ES 543548 A &DE 3587878 C	1, 2, 4-11 3
X Y	JP 60-49941 A (日本ポリウレタン工業株式会社), 1985. 03. 19, 特許請求の範囲, 3 頁右上欄 13-16 行, 3 頁右下欄 11 行-4 頁左上欄 1 行, 4 頁右下欄 2-4 行, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-11 3
Y	JP 2-13462 A (ダウ コーニング コーポレーション), 1990. 01. 17, 特許請求の範囲, 実施例 &US 4793555 A &EP 338818 A2 &BR 8901907 A &ES 2018636 A &CA 1318047 A &DE 68907117 T &AU 3326389 A	3
EX	JP 2003-225328 A (吉川 重憲), 2003. 08. 12, 特許請求の範囲, [0030] - [0071] (ファミリーなし)	1-11
EX	JP 2003-165822 A (大日精化工業株式会社), 2003. 06. 10, 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-11